

ANTIREFLECTION COMPOSITION

Publication number: JP2002072489

Also published as:

Publication date: 2002-03-12

 EP1178354 (A1)

Inventor: TREFONAS PETER III; DOCANTO MANUEL;
PAVELCHEK EDWARD K

Applicant: SHIPLEY CO LLC

Classification:

- **international:** G03F7/11; B32B7/02; C09D201/02; G03F7/004;
G03F7/039; G03F7/09; H01L21/027; G03F7/11;
B32B7/02; C09D201/02; G03F7/004; G03F7/039;
G03F7/09; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/11; B32B7/02;
C09D201/02; G03F7/004; G03F7/039; H01L21/027

- **European:** G03F7/09A

Application number: JP20010231972 20010731

Priority number(s): US20000222140P 20000731

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002072489

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition which reduces the reflection of radiation in exposure from a substrate to an overcoated photoresist layer. **SOLUTION:** A covered substrate including an antireflection composition layer containing a basic material and a crosslinking agent and a photoresist layer on the antireflection composition layer is provided.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72489

(P2002-72489A)

(43)公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク ⁸ (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	C 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
C 0 9 D 201/02		C 0 9 D 201/02	4 J 0 3 8
G 0 3 F 7/004	5 0 1	C 0 3 F 7/004	5 0 1 5 F 0 4 6
	5 0 6		5 0 6

審査請求 未請求 請求項の数44 OL (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-231972(P2001-231972)

(71)出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー
Sh i p l e y C o m p a n y, L.
L. C.

アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州

マルボロ フォレスト・ストリート455

(72)発明者 ピーター・トレフォナス, ザード
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053,
メッドウェイ, サマーヒル・ロード・40

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

(31)優先権主張番号 6 0 / 2 2 2 1 4 0

(32)優先日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(33)優先権主張国 米国 (US)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止組成物

(57)【要約】

【課題】露光している放射線の、基盤から上塗りされた
フォトレジスト層への反射を減少させる組成物の提供。

【解決手段】塩基性物質および架橋剤を含む反射防止組
成物層、および該反射防止組成物層の上のフォトレジス
ト層、を含む被覆された基体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩基性物質および架橋剤を含む反射防止組成物層、および該反射防止組成物層の上のフォトレジスト層、を含む被覆された基体。

【請求項2】塩基性物質が約3以上のpKaを有する、請求項1記載の基体。

【請求項3】塩基性物質が約6以上のpKaを有する、請求項1記載の基体。

【請求項4】塩基性物質が約9以上のpKaを有する、請求項1記載の基体。

【請求項5】塩基性物質が1以上のN、OまたはS原子を含む、請求項1から4のいずれか1項記載の基体。

【請求項6】塩基性物質が1以上のアミン基を含む、請求項1から5のいずれか1項記載の基体。

【請求項7】塩基性物質が1以上のヒドロキシ基、エーテル基、またはスルフィド基を含む、請求項1から6のいずれか1項記載の基体。

【請求項8】塩基性物質が約500未満の分子量を有する、請求項1から7のいずれか1項記載の基体。

【請求項9】塩基性物質がポリマー物質である、請求項1から7のいずれか1項記載の基体。

【請求項10】反射防止組成物が架橋されている、請求項1から9のいずれか1項記載の基体。

【請求項11】反射防止組成物が酸または酸生成化合物を含む、請求項1から10のいずれか1項記載の基体。

【請求項12】反射防止組成物が熱酸生成化合物およびフォト酸生成化合物を含む、請求項1から11のいずれか1項記載の基体。

【請求項13】反射防止層が塩基性物質とは異なる樹脂を含む、請求項1から12のいずれか1項記載の基体。

【請求項14】反射防止層が芳香族基を含む、請求項1から13のいずれか1項記載の基体。

【請求項15】反射防止層がアントラセニル基、ナフチレン基、またはフェニル基を含む、請求項1から13のいずれか1項記載の基体。

【請求項16】フォトレジスト層が化学增幅ポジ型フォトレジストである、請求項1から15のいずれか1項記載の基体。

【請求項17】フォトレジストがアセタール基を有する樹脂を含む、請求項16記載の基体。

【請求項18】塩基性物質および架橋剤を含む反射防止組成物を基体上に適用し、反射防止組成物層の上にフォトレジスト層を適用し、およびフォトレジスト層を露光し、現像し、レジストリーフィルメーブを提供する、フォトレジストリーフィルメーブの形成方法。

【請求項19】反射防止層がフォトレジスト層の適用の前に架橋される、請求項18記載の方法。

【請求項20】反射防止層がフォトレジスト層の適用の前に熱硬化される、請求項18記載の方法。

【請求項21】塩基性物質が約3以上のpKaを有する、請求項18から20のいずれか1項記載の方法。

【請求項22】塩基性物質が約6以上のpKaを有する、請求項18から20のいずれか1項記載の方法。

【請求項23】塩基性物質が約9以上のpKaを有する、請求項18から20のいずれか1項記載の方法。

【請求項24】塩基性物質が1以上のN、OまたはS原子を含む、請求項18から23のいずれか1項記載の方法。

【請求項25】塩基性物質が1以上のアミン基を含む、請求項18から24のいずれか1項記載の方法。

【請求項26】塩基性物質が1以上のヒドロキシ基、エーテル基、またはスルフィド基を含む、請求項18から24のいずれか1項記載の方法。

【請求項27】塩基性物質が約500未満の分子量を有する、請求項18から25のいずれか1項記載の方法。

【請求項28】塩基性物質がポリマー物質である、請求項18から25のいずれか1項記載の方法。

【請求項29】反射防止組成物が酸または酸生成化合物を含む、請求項18から28のいずれか1項記載の方法。

【請求項30】反射防止組成物が熱酸生成化合物およびフォト酸生成化合物を含む、請求項18から29のいずれか1項記載の方法。

【請求項31】反射防止層が塩基性物質とは異なる樹脂を含む、請求項18から30のいずれか1項記載の方法。

【請求項32】反射防止層が1以上の芳香族基を含む、請求項18から31のいずれか1項記載の方法。

【請求項33】フォトレジスト層が約260nm以下の波長を有する、パターン付けられた放射線で露光される、請求項18から32のいずれか1項記載の方法。

【請求項34】フォトレジスト層が約248nm、193nm、または157nmの波長を有する、パターン付けられた放射線で露光される、請求項18から32のいずれか1項記載の方法。

【請求項35】フォトレジスト層が約248nmの波長を有する放射線で露光され、反射防止層がアントラセニル基、またはナフチレン基を有する、請求項18から32のいずれか1項記載の方法。

【請求項36】フォトレジスト層が約193nmの波長を有する放射線で露光され、反射防止層がフェニル基を有する、請求項18から32のいずれか1項記載の方法。

【請求項37】フォトレジスト層が化学增幅ポジ型フォトレジストである、請求項18から36のいずれか1項記載の方法。

【請求項38】フォトレジストがアセタール基を有する樹脂を含む、請求項18から37のいずれか1項記載の方法。 ·

【請求項39】上塗りされたフォトレジスト組成物層とともに使用される反射防止組成物であって、該反射防止組成物が塩基性物質および架橋剤を含む、反射防止組成物。

【請求項40】塩基性物質とは異なる樹脂をさらに含む、請求項39記載の反射防止組成物。

【請求項41】酸または酸生成化合物をさらに含む、請求項39または40記載の反射防止組成物。

【請求項42】酸生成化合物が熱酸生成化合物である、請求項41記載の反射防止組成物。

【請求項43】反射防止組成物が1以上の芳香族部位を含む、請求項39から42のいずれか1項記載の反射防止組成物。

【請求項44】反射防止組成物が1以上のフェニル部位、ナフチレン部位、またはアントラセニル部位を有する、請求項39から42のいずれか1項記載の反射防止組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、露光している放射線の、基盤から上塗りされたフォトレジスト層への反射を減少させる組成物に関する。より詳細には、本発明は、塩基性添加剤成分を含む反射防止被覆組成物 (antireflective coating compositions) であって、望ましくない上塗りされたフォトレジストリーフィルム (footing) またはノッチング (notching) を減少させることのできる反射防止被覆組成物に関する。

【0002】フォトレジストは、イメージを基体に転写するために用いられる感光性フィルムである。フォトレジストのコーティング層は基体上に形成され、フォトマスクを通して活性化放射線源で露光される。フォトマスクは活性化放射線に対して不透明な領域と活性化放射線に対して透明な領域を有する。活性化放射線で露光することによりフォトレジストコーティングの光誘起化学的変換が起こり、これによりフォトマスクのパターンがフォトレジストでコートされた基体に移される。露光後、フォトレジストを現像してレリーフィルムを得、これにより基体の選択的加工が可能になる。

【0003】フォトレジストはポジ型またはネガ型として作用することができる。ほとんどのネガ型フォトレジストについては、活性化放射線で露光されたこれらのコーティング層部分は光活性化合物とフォトレジスト組成物の重合可能な試薬との反応により重合または架橋される。最終的に、露光されたコーティング部分は露光されていない部分よりも現像液中に溶解しにくくなる。ポジ型フォトレジストについては、露光された部分は現像液中にさらに溶解するようになるが、露光されていない部分は比較的現像液に溶解しにくいままである。フォトレジスト組成物は一般に、例えばDoforestによる「フォトレジスト材料およびプロセス」、McGraw

Hill Book Company, New York (1975) およびMoreauによる「半導体リソグラフィー、原理、実際および材料 (Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials)」、第2章および第4章、Plenum Press, New Yorkによって記載されている。フォトレジスト組成物、その製造方法、および使用方法に関するそれらの開示は本明細書の一部として参照される。

【0004】フォトレジストの主要な用途は、半導体製造にある。ここでは、目的は、高度にポリッシュされた半導体スライス、シリコンまたはガリウム砒素のようなものを回路機能を果たす、好ましくは1ミクロンまたは1ミクロン以下のジオメトリーである電子導通パス (electron conducting paths) の複雑なマトリックスに転換することである。適切なフォトレジスト処理は、この目的を成し遂げるための鍵である。さまざまなフォトレジスト処理工程間の強力な相互依存があるとは言え、露光は、高い分解能を持ったフォトレジストイメージを達成するためにより重要な工程の一つである。

【0005】フォトレジストの露光に用いられる活性化放射線の反射は、しばしばフォトレジスト層にパターンされるイメージの分解能を制限する。基体とフォトレジストとの境界面からの放射線の反射は、フォトレジスト内における放射線の強さの空間的な変動を起させる。これによって、現像後のフォトレジストの線幅は不均一なものとなる。また放射線は、基体とフォトレジストとの境界面から露光を所望しない範囲のフォトレジストの部分に散乱する。これによっても、線幅の変動を招く。散乱と反射の量は、一般に場所によって変わる。これによってさらに線幅の不均一性が起こる。基体のトポグラフィー (topography) の変動もまた、分解能を制限する問題を引き起こす。

【0006】反射された放射線の問題を減少させる1つの試みは、基体表面とフォトレジスト被覆層との間に挿入される放射線吸収層を使用することであった。たとえばPCT出願WO90/03598、EPO出願0639941A1、並びに米国特許第4,910,122号、4,370,405号、4,362,809号、および5,939,236号、5,886,102号、5,851,738号、および5,851,730号参照。そのような層は反射防止層または反射防止組成物とも呼ばれていた。米国特許第5,939,236号、5,886,102号、5,851,738号、および5,851,730号参照。すべての特許はシップレーカンパニーに譲渡され、これらは非常に有用な反射防止組成物を開示する。

【0007】いくつかの従来の反射防止組成物の使用は、上塗りされ、現像されたレジストリーフィルムの望ましくないアンダーカッティング (ノッチング) を

引き起こす場合のあることを見いだした。少なくともいくつかの従来の反射防止組成物により引き起こされる他の問題は、フッティング、すなわち、現像の間にすべての露光されたフォトレジストを清浄にすることはできず、上方にテーパーを有するレリーフイメージサイドウォールを与えることであった。ノッチングおよびフッティングの両方とも、下層の基体にパターン付けられるイメージの解像度を低下させことがある。

【0008】したがって、新規な反射防止被覆組成物が望まれている。上塗りされたレジストレリーフイメージ中に望ましくないノッチングを引き起こさない新規な反射防止被覆組成物が特に望まれている。

【0009】我々は、著しく優れた性能、特に上塗りされたレジストレリーフイメージ中のノッチングが減少または解消される、新規な反射防止組成物を見いだした。より詳細には、塩基性物質を反射防止組成物に加えることにより、上塗りされたフォトレジストレリーフイメージ中のノッチングが有意に減少され、または完全に消滅させることができるを見いだした。たとえば、後述の実施例および比較例を参照。

【0010】種々の塩基性物質が本発明の反射防止組成物に使用できる。一般に、本発明の反射防止組成物に使用される塩基性物質は、約2もしくは3またはそれ以上、より典型的には約4もしくは5またはそれ以上、より典型的には約6、7、8もしくは9またはそれ以上のpKaを有する。また強塩基、たとえば約10、11、12、13またはそれ以上のpKaの塩基性添加剤も適当である。ヘテロ原子(N、OまたはS)を含む化合物も一般に好ましい塩基性添加剤である。たとえば、ヒドロキシ化合物、エーテル、スルフィドおよびアミンも適当である。アミンが一般に好ましい。大きな分子量の物質、たとえば約150または200を越える分子量、より好ましくは約300、400もしくは500またはそれ以上の分子量のものは特に好ましい。オリゴマー性、またはポリマー性アミンは特に好ましい。

【0011】理論に拘束されるものではないが、上塗りされたレジスト層の光生成された酸は、レジスト/反射防止組成物界面に集まると考えられる。光生成された酸はバルクのレジスト物質を通るよりも、レジスト/反射防止被覆層界面を通ってより容易に拡散するので、レジストの底部におけるそのような酸の濃縮が、起こりうるものと考えられる。酸の濃縮は隣接した、未露光のレジスト層領域への有意のフォト酸の拡散をもたらし、それはレジスト層の現像に際し、レジストレリーフイメージの望ましくないノッチングをもたらす。そのようなノッチングは特に化学增幅ポジ型フォトレジスト、たとえばデブロッキングアセタールまたはケタール基を有するポジ型レジストにおいて問題であり、比較的穏やかな条件で光誘起デブロッキング(deblocking reaction)反応を起こす。

【0012】本発明の反射防止被覆組成物は、塩基性添加剤に加えて樹脂成分を含む。別の態様として、オリゴマー性、またはポリマー性塩基性添加剤が、反射防止組成物の唯一の樹脂成分であることができる。しかし、反射防止組成物が少なくとも1種の樹脂成分を含むことが、たとえば良好なフィルム形成性能を反射防止組成物に付与するために、一般に好ましい。

【0013】本発明の反射防止組成物は、上塗りされたレジスト層の露光に使用された放射線の望ましくない反射を吸収することのできる発色団を有する成分をさらに含む。一般に好ましい発色団は芳香族基であり、単環および多環芳香族基の両者を含み、たとえば任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチル、任意に置換されたアントラセン、任意に置換されたフェナントラセニル、任意に置換されたキノリニルなどがあげられる。特に好ましい発色団は上塗りされたレジスト層の露光に使用された放射線に応じて変化する。より詳細には、248 nmでの上塗りされたレジスト層の露光においては、任意に置換されたアントラセンが特に好ましい反射防止組成物の発色団である。193 nmでの上塗りされたレジスト層の露光においては、任意に置換されたフェニルが特に好ましい反射防止組成物の発色団である。好ましくは、そのような発色団は反射防止組成物の樹脂成分、ポリマー性塩基性添加剤成分または、ポリマー性塩基性添加剤成分とは異なる追加の樹脂成分に結合(たとえばペンドント)する。

【0014】本発明の好ましい反射防止被覆組成物は、たとえば熱および/または放射線処理により架橋することができる。たとえば、好ましい本発明の反射防止被覆組成物は、反射防止組成物の1以上の他の成分と架橋することができる別個の架橋剤を含むことができる。一般に好ましい架橋反射防止組成物、たとえばグリコルリル、ベンゾグアナミン、またはメラミン樹脂のような、アミンベースの物質のような別個の架橋剤成分を含む。特に好ましい本発明の反射防止組成物は別個の成分として、樹脂、架橋剤、および塩基性添加剤を含む。さらに、本発明の架橋反射防止組成物は、好ましくは、1以上の組成物成分の架橋を誘起または促進するために、酸または酸生成化合物(特に熱酸生成剤)も含む。架橋反射防止組成物は、好ましくは、反射防止層の上にフォトレジスト層が適用される前に架橋される。反射防止組成物の熱誘起された架橋が一般に好ましい。

【0015】本発明の反射防止組成物は、好ましくは、化学增幅ポジ型フォトレジスト組成物とともに使用される。後述の実施例において示されるように、本発明の反射防止組成物は、上述のように特に望ましくないノッチングをこうむりやすい、アセタールベースまたはケタールベースの化学增幅ポジ型フォトレジスト組成物においてすら、望ましくないノッチングを減少または消滅させることができる。本発明の反射防止組成物は、他のタ

イブのポジ型レジストと同様、ネガ型フォトレジストとともに好適に使用される。

【0016】本発明はさらに、フォトレジストレリーフイメージの形成方法、および本発明の反射防止組成物単独で、またはフォトレジスト組成物とともに被覆された基体（たとえばマイクロエレクトロニックウエハー基体）を有する新規な製品を提供する。本発明の他の態様は以下に示される。

【0017】上記のように、本発明の反射防止組成物の塩基性添加剤は、好ましくは、約2もしくは3またはそれ以上、より典型的には約4もしくは5またはそれ以上、さらにより典型的には約6、7、8もしくは9またはそれ以上のpKaを有する。たとえば約10、11、12、13またはそれ以上のpKaの強塩基性添加剤も適当である。本明細書におけるpKaは、水中で25°Cで測定された値を言う。

【0018】好ましい塩基性添加剤は、電子の多い部位、たとえば窒素、硫黄および／または酸素原子を含む基、好ましくは少なくとも1つの窒素を含む基を有する。塩基性添加剤は芳香族または非芳香族であることができる。好ましい塩基性添加剤は1以上のヒドロキシ基、エーテル基、スルフィド基、および／またはアミン基を含む。任意に置換されたアミン基が一般に好ましい。アミン含有塩基性添加剤は、1以上の1級、2級、3級、および／または4級のアミン基を含むことができる。4級アミンは、好ましくは塩の形態で存在することができる。

【0019】本発明の塩基性添加剤の置換されたアミン基の置換基としては、たとえば、ヒドロキシ；任意に置換されたアルキル、たとえば1から約16の炭素原子を有するアルキル、より典型的には1から約8の炭素原子を有するアルキル；任意に置換されたアルケニル、たとえば2から約16の炭素原子を有するアルケニル、より典型的には2から約8の炭素原子を有するアルケニル；任意に置換されたアルキニル、たとえば2から約16の炭素原子を有するアルキニル、より典型的には2から約8の炭素原子を有するアルキニル；任意に置換されたアルコキシ、たとえば1から約16の炭素原子を有するアルコキシ、より典型的には1から約8の炭素原子を有するアルコキシ；任意に置換された炭素環式アリール、たとえば任意に置換されたフェニル、任意に置換されたナフチル、任意に置換されたアントラセンなど；任意に置換されたアルアルキル、たとえば7から約20の炭素原子を有するアルアルキル、たとえば任意に置換されたベンジルなど；任意に置換されたヘテロ芳香族またはヘテロ脂環式基、好ましくはそれぞれの環が3員ないし8員環であり1から3個のヘテロ原子を有する環を1から3個有するもの、たとえばクマリニル、キノリニル、ピリジル、ビラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、イ

ンドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾール、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、ピペリジニル、モルホリノ、およびピロリニジルなどがあげられる。

【0020】ヒドロキシ化合物、エーテル、スルフィドなどの他の塩基性添加剤は、同じかまたは類似の置換基により適当に置換されることができる。たとえば、ヒドロキシ含有塩基性添加剤は、好適に1以上のヒドロキシ基、典型的には1から約3ないし4個のヒドロキシ基を、アルキル、たとえば1から約16の炭素原子を有するアルキル；アルケニル、たとえば2から約16の炭素原子を有するアルケニル；アルキニル、たとえば2から約16の炭素原子を有するアルキニル；炭素環式アリール、たとえばフェニル、ナフチル、アントラセン；1から3個の独立した環または縮合環を有し、1つの環あたり1-3個のヘテロ原子（N、OまたはS）を有するヘテロ芳香族またはヘテロ脂環式、たとえば上記のヘテロ環式基；の置換基として有することができる。ポリマー性のヒドロキシ塩基性添加剤は、典型的にはヒドロキシ含有繰り返し単位あたり1から約4個のヒドロキシ基を有する。

【0021】エーテルベース添加剤は1以上、典型的には1から約3または4個のアルコキシ基、たとえば1から約16の炭素原子を有するアルコキシ基を含むことができる。これらのアルコキシ基は、ヒドロキシ含有塩基性添加剤について上記されたような、他の基の置換基であることができる。種々のポリマー性エーテルを、本発明の反射防止組成物中の塩基性添加剤として使用することができる。

【0022】スルフィドベース添加剤は1以上、典型的には1から約3または4個のアルキルチオ基、たとえば1から約16の炭素原子を有するアルキルチオ基を含むことができる。これらのアルキルチオ基は、ヒドロキシ含有塩基性添加剤について上記されたような、他の基の置換基であることができる。ポリマー性チオ化合物を、本発明の反射防止組成物中の塩基性添加剤として使用することができる。

【0023】上記のように、本発明の好ましい塩基性添加剤化合物は、比較的大きな分子量を有する。そのような大きな分子量の物質は、これらの塩基性添加剤を含む反射防止被覆層の熱硬化の間に、蒸発する傾向が小さい。

【0024】好ましい高分子量塩基性添加剤は、少なくとも約100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000ダルトンの分子量を有する。より大きな分子量の添加剤、たとえば少なくとも約1200、1400、1600、1800、2000、2200、2400、2600、2800、3000、3500、4000、4500、5000、6000、700

0、8000、9000、10000、15000、20000または30000ダルトンの分子量を有する塩基性添加剤も好ましい。ポリマー性物質については、本明細書で言及される分子量はM_wである。

【0025】オリゴマー性およびポリマー性の塩基性添加剤は一般に好ましい。特に好ましくは、ポリマー骨格に組み込まれているか、またはペンドント部位としてのアミン置換基を有するオリゴマー性およびポリマー性の物質である。そのようなポリマー性アミン官能基は、好適には1級、2級、3級、および/または4級アミンであることができる。

【0026】本発明の反射防止組成物の好適なオリゴマー性およびポリマー性の塩基性添加剤は、2以上の異なるモノマーの重合により形成することができる。そのようなモノマーは、モノマーがポリマーの塩基性に寄与する場合には塩基または塩基性として特性付けられ、モノマーがポリマーの塩基性に寄与しない場合には非塩基として特性付けられる。この命名法によれば、好ましいこのポリマー塩基性添加剤は、約1から50モル%の塩基性モノマー、より好ましくは約2から20モル%の塩基性モノマー、さらにより好ましくは約5から10モル%の塩基性モノマーを含む。

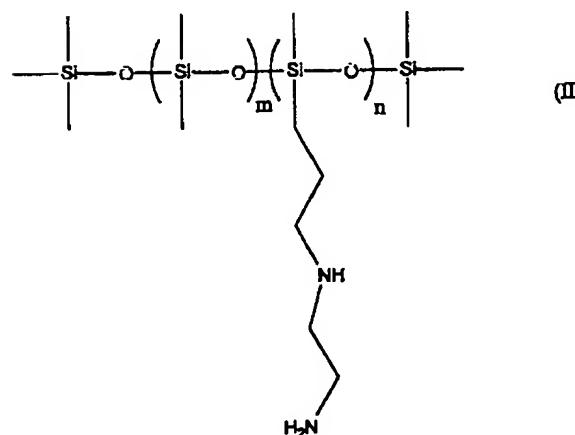
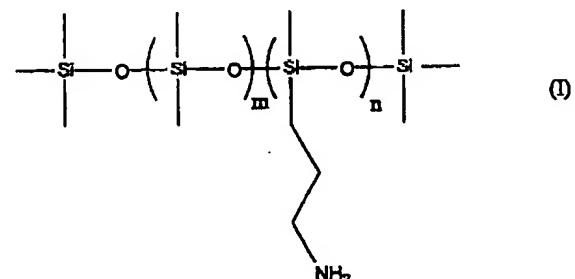
【0027】ポリマーが上記の塩基性モノマーの1以上を含むことを条件として、種々のポリマ一性物質が塩基性添加剤として使用できる。たとえば、ポリマ一性の塩基性添加剤は重合された芳香族基、たとえばフェノール単位（たとえばビニルフェノールの重合により提供される）、または任意にヒドロキシ以外で置換されたフェニル単位（たとえば任意に置換されたスチレンまたはアルファーメチルスチレンの重合により提供される）；アクリレートまたはメタアクリレート単位、たとえばアルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリレート、たとえばメタルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタアクリレートなどをはじめとするC₁ - 1₆アルキルアクリレートおよびメタアクリレート；アクリロニトリルまたはメタアクリロニトリルの重合により提供されるようなシアノ単位；脂環式単位、たとえばポリマー骨格に組み込まれているか、またはペンドント部位としての脂環式単位、たとえばアダマンチルアクリレート、アダマンチルメタアクリレート、任意に置換されたノルボルネン等を含むことができる。

【0028】好ましいポリマー性塩基性物質添加剤は、珪素原子、より好ましくはシロキサン基 (Si-O) を含む。特に好ましいものはアミノポリシロキサンである。特に好ましい繰り返し単位としては、ジアルキルシロキサン単位、たとえばジ (C₁-1₂ アルキル) シロキサン単位、特にはジ (C₁-6 アルキル) シロキサン、特にはジメチルシロキサン；および1以上の塩基性官能基で置換されたアルキルシロキサン、特にはアミノ

アルキルシロキサン単位、たとえば1以上の1級、2級、または3級のアミン基を有する($C_1 - C_6$ アルキル)シロキサン単位であり、(アミノエチルアミノプロピル)メチルシロキサンが特に好ましい。アミン基で置換されていないジアルキルシロキサン単位を有するコポリマーも好ましい。ジアルキルシロキサン単位(好ましくはジメチルシロキサン単位)およびアミノアルキルシロキサン単位(好ましくは(アミノプロピル)メチルシロキサン単位)の繰り返し単位を含むコポリマー塩基性添加剤も好ましい。特に好ましいポリマー性塩基性添加剤としては、以下の式(I)および(II)の構造式(式中、mおよびnはポリマー中の特定された単位のモル分率を示す)に対応する構造を有するものがあげられる。好適にはそのような式(I)および(II)の塩基性添加剤ポリマーは、約500から50000、より典型的には約1000または2000から50000のMwを有する。そのような種々のポリマーはGelles, Inc.から商業的に入手できる。

[0029]

【化1】



【0030】上記のように、非ポリマ一性の塩基性添加剤をはじめとする、低分子量の塩基性添加剤も本発明の反射防止組成物において好適に使用することができる。たとえば、好適な塩基性添加剤としては、約600ダルトン未満、より典型的には約500、400、300、200、150または100ダルトン未満の分子量を有するものがあげられる。塩基性添加剤は典型的には、少なくとも約40、50、60、70、80、90、100または125ダルトンの分子量を有する。

【0031】非ポリマー性であることができる、好ましい低分子量塩基性添加剤としては、たとえば上記の基、すなわち、ヒドロキシ；任意に置換されたアルキル；任意に置換されたアルケニル；任意に置換されたアルキニル；任意に置換されたアルコキシ；任意に置換された炭素環式アリール；任意に置換されたアルアルキル；任意に置換されたヘテロ芳香族またはヘテロ脂環式基などである基で置換されることができる、1級、2級、3級、および4級アミンをはじめとする、置換されたアミンがあげられる。

【0032】1級、2級、3級、または4級脂肪族アミンが特に好ましい。たとえば、本発明の反射防止組成物の塩基性添加剤としては、式(R¹)(R²)R³N、[式中、R¹、R²およびR³は、独立に水素または任意に置換されたアルキル基、たとえば任意に置換されたC₁-₁₆アルキル、少なくとも1つのR¹、R²およびR³は水素ではない]を有するものがあげられる。

【0033】低分子量塩基性添加剤は非ポリマー性物質であってもよく、上記のようなヒドロキシ、エーテル、またはスルフィド部位を有する化合物のような、アミン以外のモノであることができる。

【0034】1以上の塩基性添加剤が、本発明の反射防止組成物中に比較的幅広い範囲の量で存在することができる。好適には、1以上の塩基性添加剤が、上塗りされたフォトレジスト層の望ましくないノッティングを禁止するか、または実質的に防止するのに十分な量で使用される。ポリマー性塩基の適当な量は、かなり幅広く変化することができ、実験的に容易に決定することができる。典型的な配合物では、ポリマー性塩基を総固形分の約0.01から約10%、より典型的には総固形分の約0.05から約2%の範囲の濃度で含むことができる。本明細書においては、反射防止組成物の「総固形分」の用語は、溶剤キャリアを除く組成物のすべての成分を言う。

【0035】反射防止組成物中に使用される塩基性添加剤の最適量は、塩基性添加剤の特性により変化する。より詳細には、塩基性添加剤が強塩基、たとえば9ないし10またはより大きなpKa、またはより典型的には11、12ないし13またはより大きなpKaを有するである場合には、比較的小量の塩基性添加剤が、効果的な結果を得るために反射防止組成物中において好適に使用される。同様に、塩基性添加剤が界面活性剤的な特性を有し、反射防止組成物被覆層の上部領域に濃縮される場合には、比較的少量の塩基性添加剤が、反射防止組成物において好適に使用される。添加剤が1以上の長いアルキル基、たとえば6個以上の炭素を有する1以上のアルキル基を有する場合には、塩基性添加剤はそのような界面活性剤的な特性を示す場合がある。

【0036】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされるフォトレジスト層の望ましくないノッティングを抑制

または実質的に防止するのに十分な量の一以上のフォト酸生成剤（すなわち「PAG」）を含むことができる。反射防止組成物中のそのようなフォト酸生成剤の使用は、米国特許第5,939,236号に開示されている。フォト酸発生剤のこの用途においては、フォト酸生成剤は、架橋反応を促進するための酸ソース（source）として使用されない。好ましくは、架橋性ARCの場合にフォト酸生成剤は反射防止組成物の架橋の間、実質上活性化しない。特に、熱架橋される反射防止組成物については、PAGは次の上塗りされたレジスト層の露光の間に活性化し酸を発生するために、反射防止組成物PAGは架橋反応の条件では実質的に安定でなければならない。具体的には、好ましいPAGsは、5から30分またはそれ以上で、約140または150°Cから190°Cの温度への曝露で実質的に分解または劣化しない。

【0037】本発明のARCにおけるそのような用途のために一般に好ましいフォト酸発生剤としては、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムペルフルオロオクタンスルホネートのようなオニウム塩、1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタンのようなハロゲン化非イオン性フォト酸発生剤、および本明細書においてフォトレジスト組成物における使用のために開示された他のフォト酸発生剤があげられる。本発明の少なくともいくつかの反射防止組成物においては、界面活性剤として作用することができ、反射防止組成物/レジストコーティング層界面近傍の反射防止組成物層の上部部分の近くに集まることのできる反射防止組成物フォト酸発生剤が好ましい。たとえば、そのような好ましいPAGは1以上の長い脂肪族基、たとえば4個以上の炭素、好ましくは6から15またはそれ以上の炭素を有する置換または非置換のアルキルまたは脂肪族基、または1または好ましくは2またはそれ以上のフルオロ置換基を有するC₁-₁₅アルキルまたはC₂-₁₅アルケニルのようなフッ素化基を有することができる。

【0038】本発明の好ましい態様においては、反射防止組成物は塩基性添加剤とフォト酸発生剤の両方を含む。フォト酸発生剤は反射防止組成物において比較的幅広い範囲の量で好適に使用することができる。フォト酸発生剤の好ましい量は、後述の実施例の組成により例示される。好適な量は、米国特許第5,939,236号にも開示されている。上記のように、反射防止組成物は好適に樹脂成分と、塩基性添加剤物質を含むことができる。好適な樹脂成分は、上塗りされた樹脂層をイメージするために使用される放射線の望ましくない反射を吸収するために発色団を含むことができる。

【0039】ディープUV用（すなわち上塗りされたレジストがディープUV線でイメージされる）、としては、反射防止組成物のポリマーは、ディープUV範囲

(典型的には約100から300nm)において反射を吸収することが好ましい。従って、ポリマーは、ディープUV用発色団 (deep UV chromophores) 単位、すなわちディープUV放射線を吸収する単位を含むことが好ましい。強い共役成分は一般的に適当な発色団である。芳香族、特に多環式炭化水素または複素環式ユニット、はディープUV発色団として典型的に好ましい。例えば、それぞれの環が3員環から8員環であり、および窒素、酸素または硫黄元素が各環に0から3つある、2から3または4つの縮合環または別個の環を有する基があげられる。そのような発色団には、任意に置換されたフェナントリル、任意に置換されたアントラシル (anthracyl)、任意に置換されたアクリジン (acridine)、任意に置換されたナフチル (naphthyl)、任意に置換されたキノリニル (quinoliny1)、およびヒドロキシキノリニル基のような環置換キノリニルが含まれる。塗りされたレジストの248nmでのイメージングのためには、任意に置換されたアントラシル基が特に好ましい。好ましい樹脂バインダーはペンドントアントラセン基を持つ。好ましい反射防止組成物樹脂には、Shipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の第4ページに開示されている式1のようなものが含まれる。

【0040】他の好ましい樹脂バインダーは、任意に置換されたキノリニル、またはヒドロキシキノリニルのような1以上の窒素、酸素または硫黄元素を有するキノリニル誘導体を含む。ポリマーは、カルボキシのような単位および/またはポリマーの主鎖にペンドントしているアルキルエステル単位を含むことができる。特に好ましい反射防止組成物樹脂は、このような単位を含むアクリルポリマーであり、たとえばShipley Companyのヨーロッパで公開された出願第813114号A2の4から5ページに開示されている式2の樹脂のようなものである。

【0041】193nmにおいて画像形成するために、ARC組成物は、好ましくは、フェニル発色団単位を有する樹脂を含む。例えば、193nmで画像形成するフォトレジストと共に使用するためには好ましいARC樹脂の一つは、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメチルメタクリレートの重合単位から成るターポリマー (30:38:32モル比) である。このようなフェニル樹脂及びARC組成物における使用は、Shipley Companyに譲渡されたアメリカ特許出願 (出願番号09/153,575、1998年出願)、および対応するヨーロッパ出願EP87600A1に開示されている。

【0042】本発明の反射防止組成物の好ましい樹脂は、約1,000から10,000,000ダルトン、より典型的には約5,000から約1,000,000

ダルトンの重量平均分子量 (M_w)、および約500から約1,000,000ダルトンの数平均分子量 (M_n) を有する。本発明のポリマーのM_wおよびM_nの分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより好適に決定される。そのような吸収性発色団を有する反射防止組成物樹脂バインダーは一般的に好適であるが、本発明の反射防止組成物は、コレジン (coresin) または単独の樹脂バインダー成分として他の樹脂を含むことができる。例えば、ポリ(ビニルフェノール) およびノボラックのような、フェノール類が使用できる。そのような樹脂は、Shipley Companyのヨーロッパ特許出願EP542008に開示されている。フォトレジスト樹脂バインダーとして以下に述べる他の樹脂も本発明の反射防止組成物の樹脂バインダー成分として使用することができる。

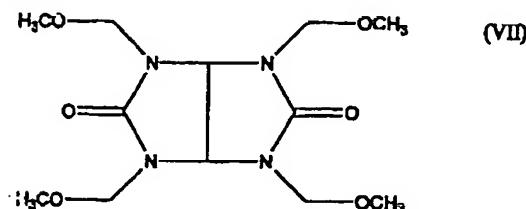
【0043】本発明の反射防止組成物のそのような樹脂成分の濃度は比較的広い範囲において変化することができる。一般的に樹脂バインダーは、反射防止組成物の乾燥成分全体の約50から95重量パーセントの濃度において使用される。より典型的には、全乾燥成分 (溶媒キャリアを除いた全ての成分) の約60から90重量パーセントである。本発明の架橋型反射防止組成物は、更なる架橋剤成分も含んでいる。参考としてここに組み込まれるShipleyのヨーロッパ特許出願第542008号に開示されている反射防止組成物架橋剤をはじめとして様々な架橋剤が使用されることができる。例えば、適当な反射防止組成物架橋剤としては、American Cyanamidによって製造され、Cymel 300、301、303、350、370、380、1116および1130の商標で販売されているようなメラミン樹脂を含むメラミン物質のようなアミンベースの架橋剤が挙げられる。American Cyanamidから入手できるグリコールウリル (glycolurils) をはじめとするグリコールウリル類が特に好適である。Cymel 1123および1125の名前でAmerican Cyanamidから入手可能なベンゾグアナミン樹脂、およびBeetle 60、65および80の名前でAmerican Cyanamidから入手できる尿素樹脂のような樹脂を含むベンゾグアナミン (benzoquanamines) および尿素ベースの物質もまた適当である。商業的に入手可能なものに加えて、このようなアミンベースの樹脂は、例えばアルコール含有溶液中でのホルムアルデヒドとアクリラミドまたはメタクリラミドのコポリマーとの反応により、あるいはN-アルコキシメチルアクリラミドまたはメタクリラミドと他の適当なモノマーとのコポリマー化によって調製することができる。

【0044】メトキシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の反射防止組成物架橋剤は、特に好ましい。特に好ましい架橋剤は次式 (III) に示されるメ

トキシメチレート化グリコールウリルであり、後述の実施例においては Powderlink 1174 と呼ばれる。

【0045】

【化2】



【0046】このメトキシメチレート化グリコールウリルは公知の手段により調製することができる。この化合物はまた、Powderlink 1174 の商標で American Cyanamid Co. から商業的に入手できる。他の好適な低塩基度の架橋剤には、ヒドロキシ化合物、特に一以上のヒドロキシまたは C_{1-8} ヒドロキシアルキル置換基のようなヒドロキシアルキル置換基を有するフェニルまたは他の芳香族基のような多官能性化合物を含む。近接する (1-2 個の環内元素) ヒドロキシ及びヒドロキシアルキル置換基を有する、ジメタノールフェノール ($C_6H_3(CH_2OH)_2O$ H) および他の化合物、特に一以上のメタノールまたは他のヒドロキシアルキル環置換基、およびそのようなヒドロキシアルキル置換基と近接する少なくとも 1 のヒドロキシを有する、フェニルまたは他の芳香族化合物のようなフェノール化合物は、一般的に好ましい。

【0047】本発明の反射防止組成物で使用されるメトキシメチレート化グリコールウリルのような低塩基度の架橋剤は、上塗りされたフォトレジストのレリーフイメージのフッティング (footing) またはアンダーカット (undercutting) の著しい減少 (SEM 試験) をはじめとする、優れたリソグラフィー動作特性を提供することが発見された。一般的に本発明の反射防止組成物の架橋剤成分は、反射防止組成物の全固形分 (溶媒キャリアを除くすべての成分) の 5 から 50 重量パーセントの量で存在する。さらに典型的には、全固形分の約 7 から 25 重量パーセントの量で存在する。

【0048】本発明の架橋性反射防止組成物は、反射防止組成物の被覆層を硬化する間に架橋を促進させまたは触媒するために、さらに酸または熱酸発生化合物を含むことが好ましい。様々な公知の熱酸発生剤、例えば、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン (2, 4, 4, 6-tetrabromocyclohexadienone)、ベンゾイントシレート (benzoin tosylate)、4-ニトロベンジルトリシレート及び他の有機スルホン酸のアルキルエステル、が好適に使用される。活性化により硫酸を発生する化合物が一般に好ましい。典型的に、熱酸発生剤は、組成物の全乾燥成分の約 0.1 から 10 重量パーセントの

濃度で反射防止組成物に存在する。より好ましくは、全乾燥成分の約 2 重量パーセントである。

【0049】上記のように、熱酸発生剤よりも、酸の方が、反射防止組成物に簡単に配合することができる。特に、反射防止組成物の使用の前に酸が組成物成分の望ましくない反応を促進しないようにするために、酸の存在中で硬化のためには加熱を必要とする反射防止組成物において配合される。好適な酸には、例えば、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフリック酸 (triflic acid) のようなスルホン酸のような強酸等、またはこれらの混合物が含まれる。

【0050】本発明はまた、フォトレジスト組成物と使用する際には有意の架橋をしない反射防止組成物を含む。そのような非架橋性反射防止組成物は、本明細書記載のフォト酸生成剤を含むが、架橋剤成分、または架橋反応を誘起または促進するための酸または熱酸発生剤を含む必要はない。言い換えると、そのような非架橋性反射防止組成物は、典型的に、架橋剤成分および/または熱酸発生剤が完全にないか、または本質的でない。

【0051】本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされたフォトレジスト層の露光に使用される放射線を吸収する染料化合物をさらに含むことができる。他の任意の添加物は、表面平滑剤、例えば、Union Carbide から Silwet 7604 の商品名で入手できる平滑剤、または 3M Company から入手できる界面活性剤 FC 171 または FC 431、を含む。

【0052】液状被覆組成物を作るためには、反射防止組成物の成分を適当な溶剤に溶解する。例えば、エチラクテートまたは 2-メトキシエチルエーテル (diglyme)、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルのような一以上のグリコールエーテル；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルおよびヒドロキシ部位の両者を有する溶剤；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステルおよび二塩基エスチル、プロピレンカーボネートおよびガムマーブチロラクトンのような他の溶剤が適当である。溶剤における乾燥成分の濃度は、塗布の方法のようないくつかの要因により変化する。一般的には、反射防止組成物の固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約 0.5 から 20 重量パーセントの間で変化する。好ましくは、固形分含有量は、反射防止組成物の全重量の約 2 から 10 重量パーセントの間で変化する。

【0053】様々なフォトレジスト組成物が、本発明の反射防止組成物とともに使用することができる。該フォトレジスト組成物には、ポジ型およびネガ型のフォト酸発生組成物が含まれる。本発明の反射防止組成物と共に

使用されるフォトレジストは、概して、樹脂バインダーとフォト活性成分、典型的には、フォト酸発生剤化合物を含む。好ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは、画像形成されたレジスト組成物にアルカリ水溶液現像能を付与するための官能基を有する。

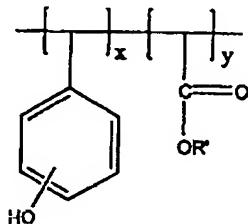
【0054】上記のように、本発明の反射防止組成物に使用するのに特に好ましいフォトレジストは、化学增幅レジストであり、特にポジ型化学增幅レジスト組成物であって、レジスト層中の光活性化された酸が1以上の組成物の成分のデプロテクションタイプの反応を誘起し、それによりレジストコーティング層の露光された領域と露光されない領域との間の溶解性の差をもたらすものである。

【0055】多くの化学的增幅レジスト組成物が、例えば米国特許4,968,581; 4,883,740;

4,810,613; 4,491,628および5,492,793に記載されている。これらのすべては、化学的增幅ポジ型レジストの製造および使用の示唆のための参考文献としてここに組み入れられる。本発明の反射防止組成物と共に使用することに特に好ましい化学的增幅フォトレジストは、フォト酸発生剤および、フェノール系および非フェノール系単位の両方を含むコポリマーを含む樹脂バインダーの混合物を含む。例えば、このようなコポリマーの一つの好ましい群は、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール系単位にのみ酸レイビル基 (acid labile group) を有する。一つの特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位xおよびyを有する：

【0056】

【化3】



【0057】ここで、ヒドロキシ基はコポリマーの全体にわたりオルト、メタまたはパラの位置で存在し、R'は1から約18の炭素原子を有する置換または非置換アルキル、より一般的には、1から約6または8の炭素原子を有する。Ter t -ブチルが一般的に好ましいR'基である。R'基は任意に、例えば、一以上のハロゲン（特にF、ClまたはBr）、C₁~8アルコキシ、C₂~8アルケニル等によって置換されることができる。単位xおよびyは、コポリマー中で規則正しく交互に、またはポリマーを通じてランダムに存在することができる。そのようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記の式の樹脂については、ビニルフェノールとt-ブチルアクリレート等のような置換または非置換のアルキルアクリレートを当業者に知られているフリーラジカル条件の下で重合させることができる。置換エステル部分、すなわちR'-O-C(=O)-、アクリレートの部分は、樹脂の酸レイビル基として作用し、樹脂を含んでいるフォトレジストの被覆層の露光でフォト酸に誘起された開裂を生ずる。好ましくは、コポリマーは約8,000から約50,000の分子量、より好ましくは、約15,000から約30,000の分子量(M_w)を有するとともに、約3以下の分子量分布、より好ましくは、2以下の分子量分布を有する。非フェノール性樹脂、例えば、t-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタクリレートのようなアルキルメタクリレートとビニルノルボルニル(vinyl norbornyl)またはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニルアリシクリック(vinyl alicyclic)

c)とのコポリマー、は本発明の組成物中の樹脂バインダーとして使用することができる。そのようなコポリマーはそのようなフリーラジカル重合または他の公知の手段により調製されることができる。該コポリマーは、好適には約8,000から約50,000の分子量(M_w)、および約3以下の分子量分布を有する。さらなる好ましい化学的增幅ポジ型レジストは、Sintaste et alの米国特許5,258,257に開示されている。

【0058】上記のように、反射防止組成物は、フォト酸の存在下でデブロッキングを起こすアセタール基を有するポジ型化学增幅フォトレジストとともに好適に使用することもできる。そのようなアセタールベースのレジストは、たとえば米国特許第5,929,176号、および6,090,526号に開示されている。

【0059】本発明の反射防止組成物はまた他のポジ型レジストと使用することができる。ヒドロキシまたはカルボキシレートのような極性官能基を有する樹脂バインダーを含む組成物を含む。該樹脂バインダーは、アルカリ水溶液でレジストが現像できるようにするために十分な量でレジスト組成物に使用される。一般的に好まれるレジスト樹脂バインダーは、ノボラック樹脂として当業者に知られているフェノールアルデヒド縮合物、アルケニルフェノールのホモおよびコポリマーおよびN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモおよびコポリマーを含むフェノール樹脂である。

【0060】フェノールおよび非芳香族環状アルコール単位を含むコポリマーも、本発明のレジストとして好ま

しい樹脂バインダーであり、これはノボラックまたはポリ(ビニルフェノール)樹脂の部分水素化により好適に調製することができる。そのようなコポリマーおよびそれらのフォトレジスト組成物中での使用は、Thackerayらの米国特許第5,128,232号に開示されている。本発明の反射防止組成物と共に使用するための好ましいネガ型レジスト組成物は、酸に暴露することで硬化し、架橋または固まる(harden)物質およびフォト酸発生剤の混合物を含む。

【0061】特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール系樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。このような組成物およびその使用法については、Thackeray et alの欧州特許出願0164248および0232972および米国特許第5、128、232に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール系樹脂は、上述したようなノボラック類およびポリ(ビニルフェノール)類を含む。好ましい架橋剤には、メラミンをはじめとするアミンベースの物質、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質を含む。メラミンホルムアルデヒド樹脂が一般的にもっとも好ましい。このような架橋剤は、商業的に入手できる。例えば、メラミン樹脂は、American CyanamidよりCymel 300、301および303の商品名で売られている。グリコールウリル樹脂は、American CyanamidよりCymel 1170、1171、1172、Powderlink 1174の商品名で販売されている。尿素ベース樹脂は、Beetle 60、65、および80の商品名で販売され、ベンゾグアナミン樹脂はCymel 1123および1125の商品名で販売されている。

【0062】本発明の反射防止組成物と共に使用される適当なフォト酸発生剤化合物は、ここで参考され一部として取り込まれる米国特許4442197、4603101、および4624912に開示されているもののようなオニウム塩；およびThackeray et alの米国特許5128232に開示されるハロゲン化光活性成分及びスルホネート化エステルおよびスルホニルオキシケトンのようなスルホン酸塩フォト酸発生剤のような非イオン性有機光活性化合物を含む。ベンゾイントシレート、t-ブチルフェニルアルファー(p-トルエンスルfonylオキシ)アセテートおよびt-ブチルアルファー(p-トルエンスルfonylオキシ)アセテートをはじめとする適当なスルホン化PAGsを開示する、J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3):337-440(1991)を参照のこと。好ましいスルホン酸塩PAGsはまた、Sinta et alの米国特許第5、344、742号にも開示されている。上記のカンファースルホネートPAGs 1およ

び2は、本発明の反射防止組成物とともに使用されるレジスト組成物のための好ましいフォト酸発生剤であり、特に、本発明の化学的増幅樹脂において好ましい。

【0063】本発明の反射防止組成物と共に使用されるフォトレジストはまた、他の物質を含むことができる。例えば、他の任意の添加物として、アクチニック(activic)およびコントラスト染料(contrast dyes)、耐光剤(anti-attraction agent)、可塑剤、スピードエンハンサー(speed enhancers)等を含む。このような任意の添加物は、例えば、レジストの乾燥成分の全重量の5から30重量パーセントの量の様な比較的大きな濃度で存在する充填剤(fillers)及び染料以外は、典型的には、フォトレジスト組成物中では少ない濃度で存在する。

【0064】適当なグリコールウリルのような低塩基性架橋剤を含む本発明の反射防止組成物は、露光においてトリフリック酸、カンファースルホネート、または他のスルホン酸、または25°Cで約2以下のpKaを有する他の酸のような強酸光生産物を発生するフォトレジストに特に有用である。理論により拘束されるものではないが、本発明の反射防止組成物はそのような強酸レジストとともに使用すると特に効果的である。なぜなら、より塩基性の架橋剤を含む反射防止組成物に比較して、フォト発生された強酸はレジストから移動し、反射防止組成物層中にとどまる量がより少なくなるからである。すなわち、本発明の塩基性の低い架橋剤は、より塩基性の反射防止組成物架橋剤よりも、上塗りされたレジスト層のフォト発生された強酸をより少ない程度に拘束する。その結果、レジスト層からの酸の損失はほとんど起こらず、フッティングのような解像度の問題がさらに減少される。

【0065】任意に置換ができる種々の置換基および物質(塩基性物質、樹脂など)が、たとえばハロゲン(F、Cl、Br、I)；ニトロ；ヒドロキシ；アミノ；C₁-₈のようなアルキル；C₂-₈アルケニルのようなアルケニル；C₁-₈アルキルアミノのようなアルキルアミノ；フェニル、ナフチル、アントラセニルなどのような炭素環式アリール等により、1以上の利用可能な位置で好適に置換ができる。

【0066】使用において、本発明の反射防止組成物は、スピンドルコーティングのような様々な方法により基体に被覆層として適用される。一般に、反射防止組成物は、約0.02から0.5 μmの間の乾燥膜厚で基体上に適用される。好ましくは、約0.04から0.20 μmの乾燥膜厚である。基体は、フォトレジストを使用するプロセスにおいて使用されるいずれの基体でも適当である。例えば、基体は、シリコン、二酸化シリコンまたはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニックウェーハであることができる。ガリウム砒素、セ

ラミック、石英または、銅基体もまた使用できる。液晶ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用途に使用される基体もまた、好適に使用される。例えば、ガラス基体、インジウム スズ酸化物被覆基体等がある。光学および光学-電子ディバイス(たとえば導波管(waveguides))の基体もまた使用される。

【0067】反射防止被覆層は、その上にフォトレジスト組成物が適用される前に硬化されることが好ましい。硬化条件は、反射防止組成物の成分により変化する。従って、組成物が酸又は熱酸発生剤を含まない場合、硬化温度および条件は、酸または酸発生剤化合物を含んでいる組成物のそれよりもよりも激しくなる。典型的な硬化条件は、約0.5から40分間で約120°Cから225°Cである。硬化条件は、反射防止組成物被覆層をアルカリ水溶現像液およびフォトレジストの溶媒にも実質的に不溶性とするようなものが望ましい。

【0068】このような硬化の後、フォトレジストは反射防止組成物の表面上に適用される。反射防止組成物の適用と同じように、フォトレジストはスピニング、ディッピング、メンスカス(meniscus)またはロールコーティングのような任意の標準的な手段により適用され得る。適用に統いて、フォトレジスト被覆層は、典型的には、溶剤を除去するため、好ましくはレジスト層が非粘着性になるまで加熱される。最適なものとして、反射防止組成物層とフォトレジスト層との混合は、本質的に起きない。

【0069】その後、レジスト層は、慣用方法によりマスクを通して活性化放射線で画像形成される。露光エネルギーは、反射防止組成物層の厚さ方向の少なくとも一部のフォト酸発生剤を活性化するとともに、レジストシステムのフォト活性化合物を活性化し、レジスト被覆層にパターン化された画像を提供するために反射防止組成物のPAGから光発生した酸が、反射防止組成物/レジスト被覆層の境界面に存在するのに十分なものである。露光エネルギーは、典型的には、約3から300mJ/cm²の範囲であり、これは、いくぶん露光装置および使用した具体的なレジストおよび用いられたレジストの使用方法による。

【0070】被覆層の露光された範囲と露光されなかつた範囲の間の溶解度の違いを発生させ、または大きくすることを望む場合、露光されたレジスト層は、露光後ベーク(post-exposure bake)にさらされることができる。例えば、ネガ型酸硬化フォトレジストは、典型的には、酸促進架橋反応を生じさせために露光後加熱を必要とする、多くの化学的增幅ポジ型レジストは、酸促進されるデプロテクション反応(deprotection reaction)を誘起するため露光後加熱を必要とする。典型的には、露光後ベーク条件は、約50°C以上の温度、より詳しくは、約50°C

から160°Cの範囲の温度である。

【0071】露光されたレジスト被覆層は、その後、現像される。好ましくは、テトラブチルアンモニウム、ハイドロキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水溶液等で示される無機アルカリのような水性塩基現像液で現像される。別法として、有機現像液も使用することができる。一般に、現像は、当業者に知られた方法にしたがって行われる。現像に統いて、酸硬化フォトレジストの最終ピークが、約100から150°Cの温度で、数分間行われる。これにより、現像され露光された被覆層の領域がさらに硬化する。

【0072】現像された基体は、その後、フォトレジストのない基体の領域において選択的に処理が行われる。例えば、当業者に公知の方法に従って、フォトレジストの無い基体領域に化学エッチングまたはメッキをする。適当なエッチャントとしては、フッ化水素酸エッチング液および酸素プラズマエッチのようなプラズマガスエッチがあげられる。プラズマガスエッチは、架橋されたアンチハレーション被覆層を除去することができる。

【0073】ここに示した文献の全ては、本明細書の一部として参照される。次の制限的でない実施例は、本発明を示す。

【0074】実施例1

好ましい反射防止組成物樹脂バインダーの調製
ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)／メチルアントラセンメタアクリレート(ANTMA)コポリマーが以下の通り調製された。マグネットスター、凝縮器、窒素および真空インレットを設けた300m^lの3つ口丸底フラスコに、16.0g(0.1229モル)のHEMA(蒸留により精製された)、8.49g(0.0307モル)のメチルアントラセンメタアクリレート、0.2449g(1重量%)のAIBN、および180m^lのTHFを加えた。反応フラスコは窒素でバージしながら、液体窒素中で急冷された。反応フラスコの内容物が凍結したとき、フラスコを脱気し、ついで窒素でバージした(3回)。反応混合物を還流下に18時間攪拌した。淡黄色のポリマーを3000m^lのエーテル中に沈殿させ、沪過し、真空中に50°Cで乾燥し(収率86%)、HEMA/ANTMAコポリマーを得た。コポリマーは81モル%の-CH₂C(CH₃)(CO₂CH₂CH₂OH)-単位と、19モル%の-CH₂C(CH₃)(CO₂CH₂-9-アントラセン)単位を有し、M_nは2295、M_wは19150であり、T_gは101°Cであった。

【0075】実施例2

ポリマー性塩基を含む反射防止材料の調製
以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。0.807gの実施例1のポリマー

0.101gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.00460gのp-トルエンスルホン酸

0.008gのAMS-162 (ジメチルシリコン:アミノプロピルメチルシリコンの93:7のコポリマー、Gelest Corporation製)

39.08gのプロピレンジコール モルメチルエーテル

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0076】実施例3

ポリマー性塩基とフォト酸発生剤を含む反射防止材料の調製

以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

0.807gの実施例1のポリマー

0.101gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.00276gのp-トルエンスルホン酸

0.00920gのAMS-162 (ジメチルシリコン:アミノプロピルメチルシリコンの93:7のコポリマー、Gelest Corporation製)

0.00580gのビス(2,4-ジメチルフェニル)ジアゾメタンジスルホン、製品名DAM-105 (Mido Corp, 日本製)

39.08gのプロピレンジコール モルメチルエーテル

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0077】実施例4

ポリマー性塩基、低分子量塩基、およびフォト酸発生剤を含む反射防止材料の調製

以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

49.77gの実施例1のポリマー

6.27gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.171gのp-トルエンスルホン酸

0.456gのAMS-162 (ジメチルシリコン:アミノプロピルメチルシリコンの93:7のコポリマー、Gelest Corporation製)

0.258gのビス(2,4-ジメチルフェニル)ジアゾメタンジスルホン、製品名DAM-105 (Mido Corp, 日本製)

0.0470gのトリエチルアミン

2443gのプロピレンジコール モルメチルエーテル

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0078】比較例1

塩基性添加剤成分を含まない反射防止物質の調製
以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

97.9gの、実施例1のポリマーの1:1のエチルラクテート:プロピレンジコール エーテルアセテート溶剤中の12.75%溶液

1.56gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.04332gのp-トルエンスルホン酸

0.0708gの、ビス(tert-ブチルフェニル)カンファースルホネート

85.42gの、1:1のエチルラクテート:プロピレンジコール メチルエーテルアセテート溶剤
溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0079】比較例2

非塩基性の添加剤成分を含む反射防止物質の調製

以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

38.52gの、実施例1のポリマー

12gの、レゾルシノールとビスマチロール-p-クレゾール (その92%がビス(レゾルシノール-メチレン) p-クレゾールである) の縮合生成物

9.00gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.300gの、ビス(tert-ブチルフェニル)カンファースルホネート 0.180gのp-トルエンスルホン酸

940gの、5:3:2のプロピレンジコール メチルエーテルアセテート:1-エトキシ-2-プロパノール:アニソール 溶剤ブレンド

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0080】比較例3

非塩基性の添加剤成分および非塩基性の界面活性剤を含む反射防止物質の調製以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

12.64gの、実施例1のポリマー

3.06gの、レゾルシノールとビスマチロール-p-クレゾール (その92%がビス(レゾルシノール-メチレン) p-クレゾールである) の縮合生成物

2.16gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0.09gの、ビス(tert-ブチルフェニル)カンファースルホネート

0.101gのFC430界面活性剤 (3Mカンパニー製)

0.0540gのp-トルエンスルホン酸

214gの、プロピレンジコール メチルエーテルアセテート

70. 03 gの2-メチルブタノール
溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0081】比較例4

非塩基性のポリマー性添加剤成分および非塩基性の界面活性剤を含む反射防止物質の調製
以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

5. 813 gの、実施例1のポリマー

0. 155 gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0. 00250 gのFC430界面活性剤 (3Mカンパニー製)

0. 0345 gのFC520 (3Mカンパニー製) 酸触媒

0. 363 gのポリ(ヒドロキシスチレン) (Maruzen Corporation製)

83. 31 gの、プロピレングリコール メチルエーテルアセテート

49. 98 gの1-エトキシ-2-プロパノール

33. 326 gのアニソール

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0082】比較例5

以下を容器に入れ、溶解することにより、反射防止組成物を調製した。

59. 82 gの、実施例1のポリマー

8. 97 gのPowderlink 1174架橋剤
(American Cyanamid社製)

0. 300 gのp-トルエンスルホン酸

2930 gの、プロピレングリコール モノメチルエーテル

溶液をついで0.2ミクロンのポアを有するフィルターでろ過し、清浄なボトルへ入れた。

【0083】試験方法および結果

2つの異なるタイプのフォトレジストが、上記の反射防止組成物とともに試験された。第1のレジスト(レジスト1と呼ぶ)は、フォト酸発生剤およびフェノール単位とフォト酸デブロッキング テーブル(メタ)アクリレート単位を含む樹脂とを含む。第2のフォトレジスト(レジスト2と呼ぶ)は、フォト酸発生剤化合物およびアセタールタイプのフォト酸デブロッキング基を含む樹脂とを含む。TEL MARK 8 自動ウエハートラックを使用し、上記の実施例および比較例の反射防止組成物のそれぞれで、複数のシリコンウエハーをスピンドルコートした。反射防止フィルムはついで表1に示した温度範囲で、ホットプレートのすぐ上でベークした。スピンドル速度はベーク後に約60 nmのフィルム厚さとなるように選択された。レジスト1およびレジスト2が、ついで反射防止フィルムの上に塗布され、ベークされ、ASM deep-UVウエハーステッパーで露光され、露光後ベークを行い、ついで0.26 Nのテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド現像液で、60秒のスプレー処理プロセスを用いて現像した。レジスト1は130°C/60秒のプリベークおよび130°C/90秒の露光後ベークを行った。レジスト2は90°C/60秒のプリベークおよび110°C/90秒の露光後ベークを行った。

【0084】

【表1】

表1

反射防止フィルムベーク条件

反射防止組成物	レジスト1ベーク範囲	レジスト2ベーク範囲
実施例2	130-180°C	150-200°C
実施例3	130-160°C	150-175°C
実施例4	130-160°C	150-175°C
比較例1	150-225°C	160-225°C
比較例2	150-225°C	160-225°C
比較例3	150-225°C	160-225°C
比較例4	170-200°C	160-200°C
比較例5	150-225°C	160-200°C

【0085】表1に示された結果では、実施例3および実施例4のプロファイル形状は、反射防止フィルムベーク温度の関数として著しく変化した。実施例3および実施例4についての最適な反射防止フィルムベーク条件は、レジスト1を使用した場合には145°Cであり、レ

ジスト2を使用した場合には150°Cであった。

【0086】得られたプロファイルはついで高圧断面操作電子顕微鏡により評価した。レジスト露光量および焦点は、レジストのライン幅をマスキングのライン幅(縮小後)とほぼ等しくなるようにしながら、最も良好なプロ

ロファイル形状（できるだけ平坦なレジスト表面とほぼ垂直なサイドウォール）が得られるように調節された。

【0087】
【表2】

表2

プロファイル形状の結果 反射防止組成物	レジスト1レリーン イメージプロファイル	レジスト2レリーフ イメージプロファイル
実施例2	若干フッティングあり	良好
実施例3	良好	良好
実施例4	良好	良好
比較例1	良好	アンダーカットあり
比較例2	良好	アンダーカットあり
比較例3	良好	アンダーカットあり
比較例4	良好	アンダーカットあり
比較例5	良好	アンダーカットあり

【0088】表2に示された結果に関し、「良好」なプロファイルとは、反射防止フィルム/レジスト界面で、フレアリング (flaring)、フッティングまたはアンダーカットがほとんどないレジスト形状をいう。「フッティングがある」プロファイルとは、フレアリングまたは、反射防止フィルム/レジスト界面で、レジスト形状の底部からの隆起の存在を言う。「アンダーカッ

トがある」プロファイルとは、ノッチの存在または、反射防止フィルム/レジスト界面で、レジスト形状が狭くなっていることを言う。

【0089】本発明の以上の説明は例示にすぎず、種々の変更や改良が本発明の思想の範囲内で行われができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4
(71) 出願人	596156668 455 Forest Street, Ma r l b o r o u g h, MA 01752 U. S. A	F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB41 DA34 DA40 FA10 4F100 AK01B AK01K AR00C AT00A BA03 BA07 BA10A BA10C CA02B GB41 JA07B JB14C JN06B YY00B 4J038 CC091 CG141 CG161 DA161 DA171 DL081 GA02 GA03 GA09 GA13 JC13 KA03 KA06 MA14 PA17 PA18 5F046 PA07	
(72) 発明者	マニュエル・ドカント アメリカ合衆国マサチューセッツ州01776, ストートン, アトキンソン・アベニュー 59		
(72) 発明者	エドワード・ケイ・バベルチェック アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775, ストー, オールド・ボルトン・ロード 102		